

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/072646 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 3/00, 7/00, 13/06
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00611
- (22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2003 (25.02.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 08 742.3 28. Februar 2002 (28.02.2002) DE
103 02 642.8 23. Januar 2003 (23.01.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON GENTZKOW, Wolfgang [DE/DE]; Zwetschenweg 1, 91077 Kleinsendelbach (DE). HUBER, Jürgen [DE/DE]; Am Heiligenholz 6, 91058 Erlangen (DE). PIECHA, Gerhard [DE/DE]; Schnepfenhorststrasse 33a, 90439 Nürnberg (DE). SCHÖN, Lothar [DE/DE]; Klosterackerweg 33, 91077 Neunkirchen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/072646 A1

(54) Title: HIGHLY LOADED CASTING RESIN SYSTEM

(54) Bezeichnung: HOCHGEFÜLLTES GIESSHARZSYSTEM

(57) Abstract: The invention relates to a casting resin system in which, compared with conventional casting resin systems, the proportion of filling material is increased to values = 50 volume %, without an increase in viscosity limiting the processability of the casting resin. The filler loading is increased due to a multi-modal distribution of the filling material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Giessharzsystem, bei dem gegenüber herkömmlichen Giessharzsystemen der Füllstoffanteil auf Werte ≥ 50 Vol.-% erhöht ist, ohne dass eine Viskositätssteigerung die Verarbeitbarkeit des Giessharzes einschränken würde. Die Erhöhung des Füllgrades gelingt durch eine multimodale Verteilung des Füllstoffes.

Beschreibung

Hochgefülltes Gießharzsystem

- 5 Die Erfindung betrifft Gießharzsysteme, bei denen gegenüber herkömmlichen Gießharzsystemen der Füllstoffanteil erhöht ist, ohne dass eine Viskositätssteigerung die Verarbeitbarkeit des Gießharzes einschränkt.
- 10 Gießharze sind füllstoffhaltige Mischungen aus Harz und Härter, die flüssig und so niederviskos sind, dass sie ohne Anwendung von Druck fließen und in der Lage sind, auch dünne Spalte im Bereich der Füllstoff-Partikelgröße zu füllen. Sie sind zu jedem Zeitpunkt der Herstellung und Verarbeitung
- 15 fließfähig.
- Unter Gießharz ist eine niederviskose Reaktionsharzmischung zu verstehen, die bei Verarbeitungstemperatur eine Viskosität ≤ 20.000 mPas bei geringer Scherrate hat.
- 20 Füllstoffhaltige Gießharzsysteme, insbesondere Duroplast-Gießharzsysteme, werden seit Jahren für die Herstellung hochwertiger Verbundwerkstoffe eingesetzt.
- 25 Gießharze werden durch einfaches Vergießen unter Normaldruck verarbeitet. Legt man besonderen Wert auf porenfreie Formstoffe, werden sie im Vakuumgießverfahren oder in der automatischen Druckgeliertechnik verarbeitet. Zur Anpassung und Optimierung ihrer Verarbeitungseigenschaften sowie ihrer mecha-
- 30 nischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften werden ihnen Füllstoffe zugemischt. Dadurch kann insbesondere die bei der Härtung freiwerdende Wärme reduziert und die Wärmeleitfähigkeit (in W/mK), der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient, die Risszähigkeit und der E-Modul der nach der Härtung
- 35 erhaltenen Formstoffe angepasst und optimiert werden.

Durch die Zugabe von Füllstoffen kann insbesondere auch die Wirtschaftlichkeit der erhaltenen Formstoffe erhöht werden, da Füllstoffe in den meisten Fällen wesentlich kostengünstiger verfügbar sind als Reaktionsharze.

5

Mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird jedoch auch die Viskosität der bei Verarbeitungstemperatur flüssigen Gießharzmischung erhöht. Damit wird die Erhöhung des Füllgrades durch den Anstieg der Viskosität beschränkt.

10

Um bei der Applikation von Gießharzen kleinste Zwischenräume zu füllen, ist es notwendig, dass solche Gießharzsysteme keine Thixotropieeffekte (starker Anstieg der Viskosität bei geringer Scherung) zeigen. Darüber hinaus muss die Anfangsviskosität möglichst niedrig sein. Herkömmliche Gießharze werden beispielsweise mit 50 bis 66 Gew.-% (dies entspricht ca. 30 bis 46 Volumen-%) eines kommerziell erhältlichen Quarzmehltyps gefüllt.

20 Es ist bekannt, dass bei kommerziell verfügbaren Gießharzen die Viskosität exponentiell mit dem Füllstoffgehalt ansteigt. Zum Beispiel wird mit der Harzmischung Rütapox VE 4518 der Bakelite AG bei einem Füllstoffgehalt von 66 Gew.-% Quarzmehl eine bereits sehr hohe Viskosität von ca. 13.000 mPas gemessen. Um den Einfluss noch höherer Füllstoffanteile abschätzen zu können, hat Bakelite eine technische Information verfasst, aus der die Mischviskosität des gefüllten Harzes bei 60 °C als Funktion des Füllstoffanteils hervorgeht (siehe Figur 1). Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass eine Viskosität von 20.000 mPas bereits mit einem Füllstoffgehalt von 30 67-68 Gew.-% Quarzmehl erreicht wird. Füllstoffanteile über 70 Gew.-% Quarzmehl bewirken Viskositäten von über 40.000 mPas. Diese sind nicht mehr drucklos fließfähig und als Gießharze verarbeitbar.

35

Hochgefüllte Gießharze sind aus der Literatur bekannt. In der Patentschrift WO 00/55254 A1 werden Gießharze mit Co-

re/Shell-Partikeln beschrieben, die eine Viskosität von ca. 20.000 mPas aufweisen. Dazu werden Beispiele mit Füllgraden von 58 bis 68 Gew.-% Quarzmehl angeführt. Die in dieser Druckschrift beanspruchten Füllstoffkonzentrationen bis 5 73 Gew.-% Quarzmehl werden durch Beispiele nicht belegt. Angaben über tatsächlich gemessene Viskositäten fehlen. Üblicherweise steigt die Viskosität bei Gießharzsystemen durch Zusatz von Core/Shell-Partikeln bereits stark an. Zum Beispiel wird dabei auch ohne Füllstoffzugabe (Core/Shell- 10 Partikel sind organische Partikel und fallen typischerweise nicht unter den Oberbegriff Füllstoffe) ein Anstieg der Viskosität durch die Core/Shell-Partikel von 700-1000 mPas auf 3500-5000 mPas, das heißt auf das Fünffache, erreicht. Bei füllstoffhaltigen Systemen verstärkt sich dieser Effekt noch. 15 Aus diesen Gründen erscheint das dort beschriebene Erreichen von Füllstoffkonzentrationen ≥ 70 Gew.-% Quarzmehl in einem als Gießharz verarbeitbaren System als nicht glaubwürdig.

In der Patentschrift DE 42 16 680 A1 werden hoch gefüllte Epoxidharzmassen beschrieben. Diese müssen wegen ihrer Verarbeitungseigenschaften allerdings als Pressmassen bezeichnet werden. Pressmassen sind hochgefüllte Reaktionsharz- 20 Mischungen, die bei Raumtemperatur fest sind, bei Temperaturen über 100 °C aufschmelzen und wegen ihres hohen Anteils an Füllstoffen nur unter Anwendung erheblicher Drücke fließen. 25 Zum Beispiel wird in der Patentschrift beschrieben, dass zur Bestimmung der Fließfähigkeit über den Spiralfloss bei 180°C ein enormer Druck von 6,9 MPa (dies entspricht 70 kg/cm) benötigt wird. Pressmassen können nicht als Gießharze bezeichnet werden. 30

Übliche Maßnahmen, mit denen der Füllgrad in Gießharzrezepturen unter Beibehaltung der Viskosität angehoben werden kann, stellen die Erhöhung der Verarbeitungstemperatur (Gieß- 35 und/oder Formtemperatur) und der Einsatz von Fließhilfen dar. Limitierend erweist sich bei der Erhöhung der Verarbeitungstemperatur die Tatsache, dass die Topfzeit bzw. Gebrauchsdau-

er der Gießharzsysteme verringert wird und damit auf ein für eine gesicherte Verarbeitung abgestimmtes Maß beschränkt bleiben muss. Die als Fließhilfen eingesetzten Additive wirken selbst in geringen Mengen stark viskositätssenkend. Die Sedimentation wird durch diese Zusätze stark begünstigt und in der Regel führt dies zu inhomogenen Epoxidharzformstoffen. In der Praxis hat sich jedoch beim Einsatz konventionell verfügbarer Füllstofftypen (meist eine monomodale Korngrößenverteilung) gezeigt, dass die Anhebung des Füllgrades nur um wenige Gew.-% möglich ist.

Mit einer Anhebung des Füllstoffgehaltes um wenige Gew.-% können die gewünschten Eigenschaften nicht entscheidend verbessert werden. Um zum Beispiel Risszähigkeit und Wärmeleitfähigkeit spürbar zu erhöhen bzw. den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten signifikant zu senken, muss der Füllstoffanteil um wesentlich mehr als 10 Gew.-% angehoben werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Füllstoffanteil in einem Gießharzsystem unter Beibehaltung der Verarbeitbarkeit des Systems zu erhöhen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, die Viskosität des Gießharzsystems bei gleichbleibendem Füllgrad zu reduzieren und damit dessen Verarbeitungsverhalten zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Gießharzsystem, das bei Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von ≤ 20.000 mPas und einen Füllstoffanteil von mindestens 50 Vol.-% bei einer Scherrate von $0,1$ bis 1 s^{-1} hat, wobei der Füllstoff als Kombination zumindest zweier Füllstofffraktionen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung vorliegt.

Bei Quarzmehl entspricht dies einem Füllstoffanteil von mindestens 70 Gew.-%. Dabei liegt der Füllstoff als Kombination zumindest zweier Füllstofffraktionen vor. Die Füllstofffraktionen unterscheiden sich in der Partikelgrößenverteilung und gegebenenfalls auch in der Partikelform. Dabei können alle

Kombinationen an Partikelformen eingesetzt werden, doch gibt es bevorzugte Kombinationen von Partikelformen, wie z.B. die Kombination von sphärischen und splittrigen Partikelformen.

- 5 Der Füllstoffanteil im Gießharz ist der Füllgrad.

Die Verarbeitungstemperatur richtet sich nach dem Gießharzsystem und der Verwendung dem Einsatzgebiet. Sie kann beispielsweise zwischen dem Gefrierpunkt und 100°C liegen. Zum
10 Beispiel werden die Gießharze auch im Freien verarbeitet und die Verarbeitungstemperatur richtet sich dann nach der Umgebungstemperatur.

Der Einsatz von Füllstoffkombinationen aus mindestens 2 Füllstoffen ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Allerdings
15 werden dadurch keine erhöhten Füllgrade von ≥ 50 Vol.-% erreicht. So werden in der Druckschrift JP11092622 gefüllte Spritzgussysteme mit Füllstoffgemischen aus mindestens 2 Arten von Füllstoffpartikeln beschrieben. Der Füllstoffanteil
20 liegt allerdings nur bei maximal 35 Gew.-%. In der Druckschrift 59100128 A wird durch eine Mischung von zwei Füllstoffen, bestehend aus Kaliumtitanat-Wiskern und Kaliumtitanatpulver eine max. Füllstoffkonzentration von 62,5 Gew.-% realisiert. Dies entspricht einem Volumenfüllgrad von $< 30\%$
25 In der Druckschrift JP63288977 werden Formmassen beschrieben, die eine Mischung aus mehreren Füllstoffen enthalten. Jedoch werden dadurch ebenfalls keine höheren Füllgrade erreicht.

Der Vorteil unserer Erfindung liegt in der Erreichung von
30 sehr hohen Füllgraden bei gleichzeitig niedriger Viskosität und ausgezeichnetem Fliessverhalten der Gießharze durch Verwendung von Füllstoffgemischen unterschiedlicher Partikelgrößen. Derartige Ergebnisse sind völlig unerwartet und weder aus der von Bakelite dargestellten Gesetzmäßigkeit noch aus
35 den zitierten Patentschriften ableitbar.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Gießharzsystem niederviskos, wobei der Füllstoffanteil im Bereich von 50 bis 80 Vol.-%, bevorzugt zwischen 53 und 75 Vol.-%, insbesondere zwischen 55 und 65 Vol.-% liegt. Das Gießharzsystem umfasst eine Kombination zumindest zweier Füllstofffraktionen, die sich hinsichtlich ihrer Partikelgröße unterscheiden. Bevorzugt beträgt die D_{50} -Partikelgröße der kleineren (feinkörnigeren oder feinteilig) Partikelfraktion 1 bis 10 μm und die der größeren (gröberen, grobteiligeren) Partikelfraktion 10 bis 100 μm .

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Gießharzsystem eine Kombination dreier Füllstofffraktionen, die sich hinsichtlich ihrer Partikelgröße unterscheiden. Bevorzugt beträgt die D_{50} -Partikelgröße der kleinsten Partikelfraktion 1 bis 10 μm , die der mittleren Partikelfraktion 10 bis 100 μm und die der größten Partikelfraktion 100 bis 1000 μm .

Die Füllstoffeinzelfraktionen können eine beliebige Verteilung des D_{90}/D_{10} -Verhältnisses haben. Bevorzugt haben sie jedoch eine enge Verteilung, insbesondere bevorzugt haben sie eine enge Verteilung mit einem D_{90}/D_{10} -Verhältnis von 2 bis 50, bevorzugt von 3 bis 30.

Als Füllstoffe kommen im wesentlichen fein- bis grobkörnige, sphärische, splittrige, plättchenförmige oder kurzfasrige anorganische Füllstoffe wie z.B. Quarzmehl, Quarzgut, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumnitrid, Bornitrid, Siliziumcarbid, Glaspulver, Metallpulver, Glasfasern, Wollastonit, Glimmer, Dolomit, Schiefermehl und/oder andere Metalloxide sowie Kohlefasern oder Nanotubes beziehungsweise beliebige Mischungen dieser Komponenten zur Anwendung.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Gießharzsystem eine Füllstofffraktion, die zumindest zum Teil Partikel umfasst, deren Oberfläche beschichtet sind. Die

Oberfläche der Füllstoffpartikel kann mit organischen oder anorganischen Schichten gecoaed sein.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Gießharzsystem ein bimodales Füllstoffgemisch, bei dem der Volumenanteil der feinteiligeren Partikelfraktion zwischen 5 und 50 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 25 Vol.-%, bezogen auf den gesamten Füllstoff, beträgt.

10 Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Gießharzsystem ein trimodales Füllstoffgemisch, bei dem der Volumenanteil der grobteiligen Partikelfraktion zwischen 40 bis 60 Vol.-%, der der mittleren Partikelfraktion zwischen 20 bis 30 und der der feinteiligen Fraktion ebenfalls zwischen 20 bis 30 Vol.-%, bezogen auf den gesamten Füllstoff, beträgt.

Der Füllstoffanteil im Gießharzsystem beträgt mindestens 50 Vol.-%. Der Füllstoff hat eine nach rheologischen Eigenschaften und Formstoffeigenschaften optimierte multimodale Partikelgrößenverteilung für hochgefüllte Gießharzmischungen. Die Gießharze zeigen trotz der hohen Füllgrade gute rheologische Eigenschaften bei vergleichbarem beziehungsweise verbessertem Sedimentationsverhalten und nach Härtung gute Formstoffeigenschaften.

Der Flüssiganteil der erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Gießharzsysteme besteht aus handelsüblichen bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzen, ungesättigten Polyester-Harzen (UP-Harze), Polyurethan-Harzen (PU-Harze), Acrylharzen und Siliconharzen.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform ist das Gießharzsystem ein Duroplast-Gießharz, insbesondere eines auf Basis von Polyepoxiden.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform basiert das Gießharzsystem auf bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzen. Dabei können sowohl anionisch wie aminisch, anhydridisch, phenolisch und über Isocyanate härtbare als auch kationisch, z.B. über Thiolanium- oder Sulfonium-Verbindungen härtbare Epoxidharzsysteme zum Einsatz kommen. Die Epoxidharzsysteme enthalten dann neben den Epoxidkomponenten Härterkomponenten auf Amin-, Säureanhydrid-, Phenol- oder Isocyanatbasis, eine Beschleunigerkomponente für eine anionische oder kationische Reaktionsinitiierung und ggf. gängige Additive (z.B. Entschäumer, Benetzungshilfen etc.) nach handelsüblichen Rezepturen (bzw. Masseverhältnissen).

Besonders vorteilhaft ist dabei der Einsatz flüssiger Komponenten und Zusatzstoffe, die bei Raumtemperatur eine Viskosität von unter 1000 mPas aufweisen. Als Epoxidverbindungen eignen sich aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Di- oder Polyglycidylether. Als aromatische Di- oder Polyglycidylether kommen zum Beispiel Bisphenol-F-diglycidylether und Bisphenol-A-diglycidylether zum Einsatz. Als aliphatische Di- oder Polyglycidylether finden cycloaliphatische Glycidylverbindungen und β -Methylglycidylverbindungen Verwendung. Dies sind Glycidylester und β -Methylglycidylester von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyl-tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 3-Methylhexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weitere geeignete cycloaliphatische Epoxidharze sind die Diglycidylether und β -Methylglycidylether von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,2-Diglycidylether von 1,3-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,1-Bis(hydroxy-methyl)cyclohex-3-en, Bis(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan und Bis(4-hydroxycyclohexyl)sulfon.

Beispiele für Epoxidharze mit Cycloalkylenoxid-Strukturen sind Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidyl-ether, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ethan, Vinylcyc-

lohexendioxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexan-carboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6'-methyl-cyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexyl-
5 methyl)adipat.

Bevorzugte cycloaliphatische Epoxidharze sind Bis(4-hydroxycyclohexyl)methandiglycidylether, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propandiglycidylether, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, 4-Methyltetrahydrophthalsäurediglycidylester, 4-Methyl-hexahydrophthalsäurediglycidylester, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3'4'-epoxycyclohexancarboxylat und insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

15 Die cycloaliphatischen Epoxidharze können auch in Kombination mit aliphatischen Epoxidharzen verwendet werden. Als „aliphatische Epoxidharze“ lassen sich Epoxidierungsprodukte von ungesättigten Fettsäureestern einsetzen. Vorzugsweise werden epoxidhaltige Verbindungen eingesetzt, die sich von Mono- und
20 Polyfettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und einer Iodzahl zwischen 30 und 400 ableiten, wie zum Beispiel Ölsäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Likansäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure. Geeignet sind beispielsweise die Epoxidierungsprodukte
25 von Sojaöl, Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, mehrfach ungesättigte Triglyceride, Triglyceride aus Euphorbia-Gewächsen, Erdnussöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Mandelöl, Kapoköl, Haselnussöl, Aprikosenöl, Bucheckernöl, Lupinenöl, Maisöl, Sesamöl, Traubenkernöl, Ricinusöl, Heringöl, Sardinenöl, Menhadenöl, Walöl, Tallöl und davon abgeleitete Derivate.
30

Weiterhin sind auch höher ungesättigte Derivate geeignet, die durch nachträgliche Dehydrierungsreaktionen dieser Öle erhalten werden.
35

Die erfindungsgemäßen Gießharzsysteme können für die Herstellung hochwertiger Verbundwerkstoffe und/oder Materialverbunde eingesetzt werden, zum Beispiel als Isolier- und Konstruktionswerkstoffe in der Elektrotechnik, als Fußbodenbeschichtungen, Kunststoffputze, Fugenfüllmaterialien und Fassadenverkleidungen in der Bauindustrie sowie für dekorative Anwendungen in der Raumausstattung und im Sanitärbereich.

Als Verbundwerkstoff wird beispielsweise ein gefülltes Epoxidharz bezeichnet.

Als „Materialverbund“ wird bezeichnet, wenn ein oder mehrere Materialien funktionell durch ein (gehärtetes) Gießharz miteinander „verbunden“ sind.

15

Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung noch anhand von Beispielen näher erläutert: Bei den Beispielen handelt es sich um füllstoffhaltige Gießharzsysteme. Zur Herstellung von Gießharzen auf Epoxid- und/oder Polyurethanbasis werden die Füllstoffe in die Harzkomponente und die Härterkomponente getrennt eingemischt. Dies geschieht bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen zwischen 60 und 80 °C. Durch Messung der Viskosität der füllstoffhaltigen Harzkomponente kann man bereits den viskositätserhöhenden Einfluss der Füllstoffe und Füllstoffgemische studieren. Zur Beurteilung des Füllstoffeinflusses auf die Viskosität der Gießharzes werden gefüllte Harzkomponente und gefüllte Härterkomponente zusammengemischt, im Vakuum entgast und sofort vermessen.

Bei UP-Harzen können die Füllstoff-Gemische direkt in die fertige Harzmischung eingemischt werden.

In Tabelle 1 werden die in den Beispielen 1 bis 25 verwendeten Füllstoffe vorgestellt. Dazu werden Dichte, Partikelgrö-

ßenverteilung und Breite der Partikelgrößenverteilung angegeben.

Tabelle 1: Eigenschaften der in den Beispielen eingesetzten

5 Füllstoffe:

Einge- setzter Füll- stoff	Füllstoffart	Dichte g/cm ³	Korn- größe D ₅₀ in µm	Breite der Korn- größenverteilung D ₉₀ :D ₁₀
F 1	Quarzmehl	2,65	30,97	39
F 2	Quarzmehl	2,65	20,20	26
F 3	Quarzmehl	2,65	3,63	8,0
F 4	Quarzmehl	2,65	2,53	6,0
F 5	Aluminiumoxid	4,00	354	1,9
F 6	Aluminiumoxid	4,00	58	2,6
F 7	Aluminiumoxid	4,00	4,4	9
F 8	Aluminiumnitrid	3,26	56,3	9,7
F 9	Quarzgutmehl	2,21	19	5,61
F 10 (1)	Quarzmehl	2,65	598	3,55
F 11 (2)	Quarzmehl	2,65	423	2,24
F 12 (4)	Quarzmehl	2,65	38	27,07

10 In Tabelle 2 sind in den Beispielen 1 bis 6 die Viskositäten einer Epoxidharzkomponente, umfassend 100 Teile Bisphenol-A diglycidylether CY 228 der Fa. Vantico, 4 Teile Polypropylenglycol DY.049 der Fa. Vantico und 0,3 Teile einer Fließhilfe der Fa. Byk (Dichte der Mischung 1,15 g/cm³) mit verschiedenen Füllstoffen und Füllstoffgemischen zusammenge-

stellt, die bei einem Füllgrad von 44,2 Vol.-%, entsprechend 64 Gew.-% Quarzmehl bei 60 °C in Abhängigkeit von der Scherrate erhalten werden. Dabei ist ersichtlich, dass die Gemische der einzelnen Füllstoffe in einer bimodalen Verteilung bei gleichem Füllgrad eine deutlich geringere Viskosität aufweisen als die einzelnen Füllstoffe in monomodaler Verteilung.

Tabelle 2: Scherratenabhängige Viskositätswerte:

10

Beispiel	Füllstoff	Füllgrad Vol.-%/Gew.-%	Füllstoff- zusammen- setzung bez. auf Füllstoff	Viskosität in mPa*s bei 60°C bei Scherrate in s ⁻¹ 0,1 1 10		
1	F 1	44,2 / 64,0	100	2500	3500	3000
2	F 2	44,2 / 64,0	100	3000	6000	5000
3	F 3	44,2 / 64,0	100	1900	2000	12000
4	F4	44,2 / 64,0	100	12000	12500	28000
5	F1 / F3	44,2 / 64,0	87 : 13	1500	2000	2100
6	F1 / F4	44,2 / 64,0	87 : 13	1500	1900	1900

In Tabelle 3 sind in den Beispielen 7 bis 10 die Viskositäten einer Epoxidharzkomponente, umfassend 100 Teile Bisphenol-A-diglycidylether CY 228 der Fa. Vantico, 4 Teile Polypropylen glycol DY 049 der Fa. Vantico und 0,3 Teile einer Fließhilfe der Fa. Byk (Dichte der Mischung 1,15 g/cm³) mit verschiedenen Füllstoffen und Füllstoffgemischen zusammengestellt, die bei unterschiedlichen Füllgraden bei 70 °C in Abhängigkeit der Scherrate erhalten werden. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass trotz der vergleichsweise hohen Viskosität der Epoxidharzkomponente von ca. 1000 mPas bei 70 °C Volumen-

füllgrade bis zu 59 % erhalten werden. Diese entsprechen Füllgraden von bis zu 77 Gew.-%. Quarzmehl.

Tabelle 3: Viskositätswerte von mit Quarzmehl gefülltem Epoxidharz in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung und des Füllstoffanteils

Beispiel	Füllstoff	Füllstoffzusammensetzung	Füllgrad Vol-%/Gew-%	Viskosität in mPa*s bei 70°C bei Scherrate in 1 s ⁻¹		
				0,1	1	10
7	F1/F3	87:13	53/72	2000	4300	5200
8	F1/F4	87:13	53/72	2000	4000	5000
9	F1/F4	87:13	58/76	11100	15900	14100
10	F1/F4	87:13	59/77	18000	20000	19500

- 10 In den Beispielen 11 bis 13 ist der Einfluss der Füllstoffzusammensetzung auf die Viskosität der gefüllten Gießharzmischung sowie auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des aus dem Gießharz hergestellten Formstoffes dargestellt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass der Füllstoffgehalt von 45 Vol.-% (Beispiel 11, monomodale Mischung) auf 56 Vol.-% (Beispiel 12 bimodale Mischung) und 58 Vol.-% (Beispiel 13, bimodale Mischung) erhöht werden kann, ohne dass sich die Viskosität erhöht und das Verarbeitungsverhalten verschlechtert. Dies entspricht einer Erhöhung des Füllstoffgehalts um fast 30 Vol.-% bezogen auf den Füllgrad der Epoxidharz-Mischung. Hier kann man von einer deutlichen Erhöhung des Füllgrades bei gleichbleibend guten Verarbeitungseigenschaften sprechen.

- Tabelle 4:** Formstoffeigenschaften von säureanhydridgehärteten Epoxidsystemen, umfassend 100 Teile eines modifizierten Bisphenol-A-diglycidylether Araldit CY 228 der Fa. Vantico, 82 Teile Tetrahydrophthalsäureanhydrid (HY 918) der Fa. Vantico als Härter, 4 Teile Polypropylenglycol (DY 040 Fa. Vantico) und 1,5 Teile Dimethylbenzylamin (DY 062 Fa. Vantico) als Beschleuniger (Dichte der flüssigen Mischung: 1,17 g/cm³) in Abhängigkeit der Füllstoffanteils an Quarzmehl unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung

Beispiel	11	12	13
Füllstoffzusammensetzung und Einfluss auf die Viskosität der Harzmischung			
F 1 in Gew.-% bez. auf Füllstoff	0	87	87
F 2 in Gew.-% bez. auf Füllstoff	100	0	0
F 3 in Gew.-% bez. auf Füllstoff	0	13	0
F 4 in Gew.-% bez. auf Füllstoff	0	0	13
Füllstoffgehalt im Gießharz in Gew.-%	65	74	76
Füllstoffgehalt im Gießharz in Vol.-%	45	56	58
Anfangsviskosität der Harzmischung bei 60 °C, Scherrate 1 s ⁻¹	12500	16500	13000
Reaktionsenthalpie in J/g	85	65	65
Eigenschaften des gehärteten Formstoffes			
Wärmeleitfähigkeit W/mK	0,8	1,35	1,45
Lin. Wärmeausdehnungskoeff. in ppm bei T < Tg (Tg = 102 °C)	35	28,5	27
Lin. Wärmeausdehnungskoeff. in ppm bei T > Tg. (Tg = 102 °C)	115	89	81
Rißzähigkeit in MPa*m	2,2	2,7	2,9
E-Modul (aus Biegeversuch) in GPa	11,7	15,5	16,2

- Die für den Härtungsvorgang wichtige Reaktionsenthalpie sinkt von 85 (Beispiel 11, monomodale Mischung) auf 65 J/g (Beispiele 12 und 13, bimodale Mischungen). Ebenso sinkt der Reaktionsschwund sowie der lineare Ausdehnungskoeffizient, was den Stress im Verbund mit anorganischen Einlagerungskomponenten reduziert und damit die Verbundeigenschaften deutlich verbessert. Des weiteren wird die Wärmeleitfähigkeit erhöht, wodurch die Härtungstemperatur erniedrigt und die Zykluszeit bei der Formstoffherstellung reduziert werden kann. Durch diese Maßnahme werden die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe, wie E-Modul, Biegefestigkeit und Risszähigkeit, deutlich verbessert.
- Im Beispiel 14 (Tabelle 5) ist gezeigt, dass bei entsprechender Füllstoffwahl und Abstimmung mit der Harzmischung Füllgrade von 64 Vol.-% möglich sind.

Tabelle 5: Viskositätswerte von mit Quarzmehl-gefülltem Epoxid-Anhydrid-System

Harzmatrix: Bisphenol-A-Diglycidylether (Araldit CY 228), Anhydrid-Härter HY 918, Flexibilisator (DY040), tert. Amin-Beschleuniger (DY 062) Vantico, Fließhilfe;
Dichte der Harzmatrix 1,18 g/cm³.

Beispiel	Füllstoff	Füllstoff-zusammensetzung in Vol.-%	Füllstoffanteil im Epoxidharz in Vol.-%/(Gew.-%)	Viskosität in mPa*s bei 60° bei Scherrate von 0,1 s ⁻¹
14	F1 + F4	56 : 8	64 /(80)	20000

- Die Beispiele 15 (Tabelle 6) und 16 (Tabelle 7) beschreiben Epoxidharz-Mischungen mit Aluminiumoxid sowie mit Mischungen aus Aluminiumnitrid und Quarzgutmehl. Dabei werden Volumenfüllgrade von 75 und 57 % erhalten. Diese Volumenfüllgrade entsprechen Massefüllgraden von 91 und 78 Gew.-%.

Tabelle 6: Viskositätswerte von Al_2O_3 -gefülltem Epoxid-Anhydrid-System;

Harzmatrix: Bisphenol-F-Diglycidylether, Methylhexahydro-phthalsäure-anhydrid:DMBA (100:90:0,3), Dichte 1,18g/cm³

5

Bei- spiel	Füll- stoff	Füllstoff- zusammen- setzung	Füllstoff- anteil im Epoxidharz in Vol.-(Gew.-%)	Viskosität in mPa*s bei 80°C bei Scherrate in 1 s ⁻¹ 0,1 1 10		
15	F5+F6+F7	54: 20:26	75 (91)	18000	17000	1900

Tabelle 7: Viskositätswerte von mit einem Gemisch aus Aluminiumnitrid und Quarzgutmehl-gefülltem Epoxid-Anhydrid-System

Harzmatrix: Bisphenol-A/F-Diglycidylether(Rütapox VE 4518KA),

10 Mod.Anhydrid (VE4518KB):Mod. tert. Amin-Beschleuniger (VE 4518KC) Bakelite, Fließhilfe, Dichte 1,18 g/cm³.

Bei- spiel	Füll- stoff	Füll- stoff- zusam- men- setzung in Vol.-%	Füllstoff-anteil im Epoxidharz in Vol.-(Gew.-%)	Viskosität in mPa*s bei 80°C bei Scherrate in 1 s ⁻¹ 0,1 1 10		
16	F8 + F9	53 : 4	57 (78)	13000	13000	1300

Die Beispiele 17 (Tabelle 8) und 18 (Tabelle 9) zeigen, dass
15 mit der gleichen Füllstoffzusammensetzung wie in Beispiel 16
auch mit UP-Harzen (Beispiel 17) und PU-Harzen (Beispiel 18)
ähnliche Viskositätswerte erhalten werden wie mit Epoxidhar-
zen.

20 **Tabelle 8:** Viskositätswerte von mit Aluminiumoxid gefülltem
ungesättigtem Polyesterharz

17

Harzmatrix: ungesättigter Polyester Altana(UP 3400), Fließhilfe, Dichte 1,18 g/cm³

Beispiel	Füllstoff	Füllstoffzusammensetzung Gew.-%	Füllgrad in Vol.%(Gew.-%)	Viskosität in mPas bei 80°C, Scherrate 1 s ⁻¹		
				0,1	1	10
17	F5+F6+F7	54:20:26	75(91)	18000	16000	19000

5

Tabelle 9: Viskositätswerte von mit Al₂O₃ gefülltem Polyurethan-Harz

Harzmatrix: PU-Vergussmasse 4204:4900 (2:1) Altana, Fließhilfe, Dichte 1,07 g/cm³

10

Beispiel	Füllstoff	Füllstoffzusammensetzung in Gew.-%	Füllgrad Vol.%(Gew.-%)	Viskosität in mPa*s bei 80°C, Scherrate in 1 s ⁻¹		
				0,1	1	10
18	F5+F6+F7	54:20:26	75(92)	19500	19000	23000

Aus allen Beispielen geht hervor, dass mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausreichend fließfähige Gießharzmischungen mit sehr hohen Füllstoffgehalten angefertigt werden können, die vorher noch als nicht verarbeitbar galten. Man erreicht damit die Füllgrade, mit denen spürbare Eigenschaftsverbesserungen realisiert werden können, wie z.B. für die Schwerbrennbarkeit, den linearen Wärmeausdehnungskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit, die Risszähigkeit, die spezifische Bruchenergie, den E-Modul, den Reaktionsschwund und die Reaktionsenthalpie.

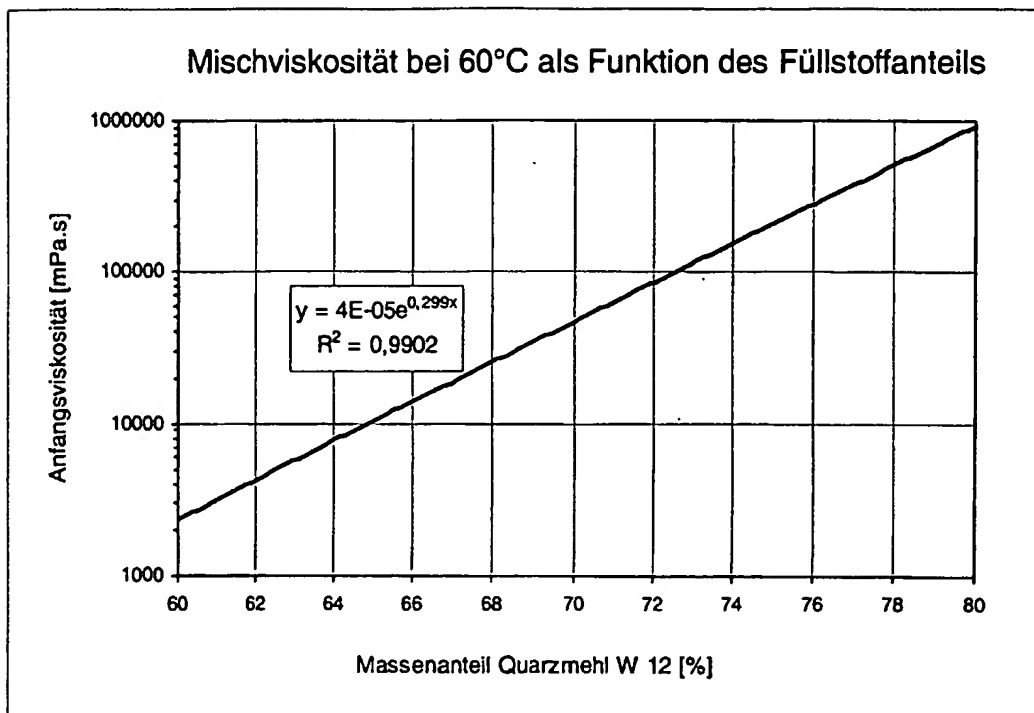
Aus den genannten Eigenschaftsverbesserungen lassen sich dann weitere technologische Vorteile für die aus den hochgefüllten Epoxidharzformstoffe hergestellten Produkte ableiten. Durch

eine bessere Abführung der bei der Vernetzungsreaktion auftretenden Reaktionsenthalpie werden lokale Temperaturspitzen vermieden und in Verbindung mit dem niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dem reduzierten Reaktionsschwund
5 entsteht ein geringerer Abkühlstress und eine verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit. Es können die Härtungs- bzw. Formtemperaturen gesenkt oder unter Beibehaltung der Temperaturen die Härtungs- bzw. Zykluszeiten verkürzt werden, ohne dabei eine schlechtere Entformungssteifigkeit in Kauf nehmen
10 zu müssen. Zusammen mit den niedrigeren Materialkosten für hochgefüllte Gießharzsysteme führt dies zu einer höheren Wirtschaftlichkeit bei den aus diesen Materialien hergestellten Produkten.

Anhang**Stand der Technik**

5

Bild 1: Viskosität von füllstoffhaltigen Epoxidharzmischungen als Funktion des Füllstoffanteils am Beispiel der Harzmischung Rütapox VE 4518 der Bakelite AG



10

Patentansprüche

1. Gießharzsystem, das bei Verarbeitungstemperatur eine Viskosität ≤ 20.000 mPas und einen Füllstoffanteil von mindestens 50 Vol.-% bei einer Scherrate von $0,1$ bis 1 s^{-1} hat, wobei der Füllstoff als Kombination zumindest zweier Füllstofffraktionen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung vorliegt.
2. Gießharzsystem nach Anspruch 1, bei dem der Füllstoffanteil im Bereich von 50 bis 80 Vol.-% liegt.
3. Gießharzsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der Füllstoff ein bimodales Füllstoffgemisch umfasst, bei dem der Volumenanteil der feinteiligeren Partikelfraktion zwischen 5 und 50 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Vol.-%, bezogen auf den gesamten Füllstoff, beträgt.
4. Gießharzsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der Füllstoff ein trimodales Füllstoffgemisch umfasst, bei dem der Volumenanteil der grobteiligen Partikelfraktion zwischen 40 und 60 Vol.-%, der der mittleren Partikelfraktion zwischen 20 und 30 Vol.-% und der der feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 30 Vol.-%, bezogen auf den gesamten Füllstoff, beträgt.
5. Gießharzsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gießharzsystem ein Duroplast-Gießharzsystem ist.
6. Gießharzsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gießharzsystem auf Epoxiden, ungesättigten Polyestern, Siliconen und/oder Polyurethanen basiert.
7. Gießharzsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Füllstoffe im wesentlichen fein- bis grobkörnig, sphärisch, splittrig, plättchenförmig, kurzfasernig und/oder anorganisch sind.

8. Gießharzsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Füllstoff ausgewählt ist aus der Gruppe folgende Elemente umfassend: Quarzmehl, Quarzgut, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumnitrid, Bornitrid, Siliziumcarbid, Glaspulver, Metallpulver, Glasfasern, Wollastonit, Glimmer, Dolomit, Schiefermehl, Metalloxide, Kohlefasern, Nanotubes und/oder Kohlenstoff-Allotrope beziehungsweise beliebige Mischungen dieser Komponenten.
9. Gießharzsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Füllstoff zumindest zum Teil Partikel umfasst, deren Oberfläche beschichtet sind.
10. Verwendung eines Gießharzsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Produktion hochwertiger Verbundwerkstoffe und/oder Materialverbunde, wie Isolier- und Konstruktionswerkstoffe in der Elektrotechnik, Fußbodenbeschichtungen, Kunststoffputze, Fugenfüllmaterialien und/oder Fassadenverkleidungen in der Bauindustrie sowie für dekorative und/oder funktionale Anwendungen in der Raumausstattung und im Sanitärbereich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/DE 03/00611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/00 C08K7/00 C08K13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 054 222 A (OKUYAMA TETSUO ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) abstract; claims 1-3,6; tables 1-4 column 7, line 5 - line 21 column 8, line 34 - line 37 ---	1-10
X	US 5 576 362 A (NAKANO TATSUO ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) claims 1-4; examples 1-8 ---	1-3,5-10
X	US 6 096 414 A (YOUNG KENT M) 1 August 2000 (2000-08-01) claims 1,6-9; table 1 column 1, line 13 - line 14 column 3, line 6 - line 10 column 3, line 19 - line 21 column 9, line 5 - column 10, line 4 --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2003

Date of mailing of the international search report

20/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern - 1 Application No

PCT/DE 03/00611

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 284 829 B1 (DALBE BERNARD ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) abstract; claims 1-8 column 1, line 15 - line 30 column 2, line 45 - line 65 -----	1-3, 5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/00611

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6054222	A	25-04-2000	JP 10292094 A	04-11-1998
US 5576362	A	19-11-1996	JP 3351852 B2	03-12-2002
			JP 6044824 A	18-02-1994
			JP 3255315 B2	12-02-2002
			JP 6188530 A	08-07-1994
			US 5547758 A	20-08-1996
US 6096414	A	01-08-2000	NONE	
US 6284829	B1	04-09-2001	FR 2742763 A1	27-06-1997
			AT 226606 T	15-11-2002
			CA 2238886 A1	03-07-1997
			DE 69624499 D1	28-11-2002
			EP 0868474 A1	07-10-1998
			ES 2181931 T3	01-03-2003
			WO 9723555 A1	03-07-1997
			PT 868474 T	31-03-2003

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Intern s Aktenzeichen

PCT/DE 03/00611

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08K7/00 C08K13/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 054 222 A (OKUYAMA TETSUO ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3,6; Tabellen 1-4 Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 21 Spalte 8, Zeile 34 - Zeile 37 ---	1-10
X	US 5 576 362 A (NAKANO TATSUO ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-8 ---	1-3,5-10
X	US 6 096 414 A (YOUNG KENT M) 1. August 2000 (2000-08-01) Ansprüche 1,6-9; Tabelle 1 Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 14 Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 10 Spalte 3, Zeile 19 - Zeile 21 Spalte 9, Zeile 5 - Spalte 10, Zeile 4 ---	1-10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/DE 03/00611

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 6 284 829 B1 (DALBE BERNARD ET AL)</p> <p>4. September 2001 (2001-09-04)</p> <p>Zusammenfassung; Ansprüche 1-8</p> <p>Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 30</p> <p>Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 65</p> <p>-----</p>	1-3,5-10

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... die zur selben Patentfamilie gehören

Intern 35 Aktenzeichen

PCT/DE 03/00611

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6054222 A	25-04-2000	JP 10292094 A	04-11-1998
US 5576362 A	19-11-1996	JP 3351852 B2	03-12-2002
		JP 6044824 A	18-02-1994
		JP 3255315 B2	12-02-2002
		JP 6188530 A	08-07-1994
		US 5547758 A	20-08-1996
US 6096414 A	01-08-2000	KEINE	
US 6284829 B1	04-09-2001	FR 2742763 A1	27-06-1997
		AT 226606 T	15-11-2002
		CA 2238886 A1	03-07-1997
		DE 69624499 D1	28-11-2002
		EP 0868474 A1	07-10-1998
		ES 2181931 T3	01-03-2003
		WO 9723555 A1	03-07-1997
		PT 868474 T	31-03-2003